

14. 4. 2004

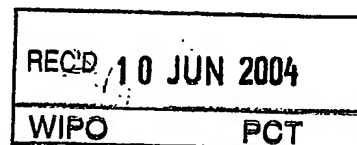
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-112055
[ST. 10/C]: [JP 2003-112055]



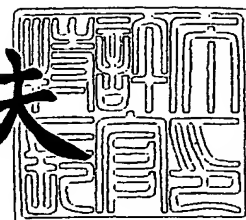
出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2022050166

【提出日】 平成15年 4月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中川 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法及び吐出用液体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フルオロアルキル鎖を有する有機分子が溶解した表面張力 20 dyne/cm以上の溶液をインクジェット法により固体表面に吐出して描画し、

前記吐出した溶液の溶媒を蒸発させ、前記有機分子の膜領域を作成するパターン形成方法。

【請求項 2】 前記溶液に、さらに金属コロイドを溶解させた請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】 前記溶液に、さらに酸化物誘電体の前駆体を溶解させた請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 前記固体表面上に吐出された溶液の溶媒が前記固体表面上で揮発してなくなる前に、フルオロアルキル鎖を有する有機分子が固体表面と吸着して前記固体表面の表面エネルギーを溶液の表面エネルギーよりも小さくする請求項 1～3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 5】 前記フルオロアルキル鎖を有する有機分子が、クロロシリル基、アルコキシル基、チオール基、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも一つの基を含む分子である請求項 1～3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記固体の表面温度が、インクジェット法で吐出する溶液の温度よりも 5℃以上低い請求項 1～3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記酸化物誘電体の前駆体が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート及び金属無機化合物から選ばれる少なくとも一つである請求項 3 に記載の酸化物誘電体のパターン形成方法。

【請求項 8】 前記溶媒の沸点が 80℃以上である請求項 1～3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 9】 インクジェット法によって固体表面にフルオロアルキル鎖を有する有機分子の膜領域パターンを形成するための吐出用液体であって、前記液体がフルオロアルキル鎖を有する有機分子を含み、表面張力が 20 dyne/cm以上であ

ることを特徴とする吐出用液体。

【請求項 10】前記液体が、さらに金属コロイドを含む請求項 9 に記載の吐出用液体。

【請求項 11】前記液体が、さらに金属酸化物誘電体の前駆体を含む吐出用液体。

【請求項 12】前記フルオロアルキル鎖を有する有機分子が、クロロシリル基、アルコキシル基、チオール基、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも一つの基を含む分子である請求項 9～11 のいずれかに記載の吐出用液体。

【請求項 13】前記吐出する液体の温度が固体の温度よりも 5℃以上低い請求項 9～11 のいずれかに記載の吐出用液体。

【請求項 14】前記酸化物誘電体の前駆体が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート及び金属無機化合物から選ばれる少なくとも一つである請求項 9～11 のいずれかに記載の吐出用液体。

【請求項 15】前記液体に含まれる溶媒の沸点が 80℃以上である請求項 9～11 のいずれかに記載の吐出用液体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット法を用いて、固体表面に撥水領域、金属、及び金属酸化物誘電体のいずれかのパターンを形成する方法及びこれらのパターンをインクジェット法で形成するための吐出用液体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット式プリンタは、文字や画像の印刷機として広く利用される一方、電子デバイスの作製装置としても利用されつつある。以下、インクジェット式プリンタの概要の説明を行った後、インクジェット式プリンタによる電子デバイス作製例について説明する。インクジェット式プリンタにおける印刷（以後インクジェット法と記述）の仕組みは、ノズル板上に開けられた直径数十 μm

の多数のノズル孔からそれぞれ数ピコリットルのインクを紙などの印字体に向けて吐出し、吐出したインクを印字体の所定の位置に配置することである。インクを記録媒体の所定の位置に配置するために、ノズル板と印字体をそれぞれ機械的に動かしてこれらの相対的な位置を制御しながらインクを吐出する。図8A～Cは、インクジェット式プリンタのインクを吐出する部分の構造の一例を示している。図8Aは、ノズル孔とその近傍の断面図である。ノズル孔は圧力室に通じており、圧力室上部には振動板と圧電素子が形成されている。圧力室にはインクが満たされており、インクはインク流路からインク供給穴を通して供給される。圧電素子に電圧を印可すると圧電素子と振動板がたわみ、圧力室の圧力が上がってノズルからインクが吐出する。インクがノズル孔から一定の方向に吐出されるように、ノズル板表面は撥水処理がほどこされている。図8Bは、図8Aの点線を通して紙面に垂直な面で切断した時の立体図である。ここでは、約2個のノズル孔近傍の構造のみを示しているが、実際は、これと同じ構造のものが多数一列に並んでいる。図では、左側の圧電素子と振動板がたわんでノズル孔からインクが吐出されている様子を示している。なお、図から分かるように、それぞれのノズル孔に対して一個の圧力室と圧電素子が割り当てられているが、インクを供給するインク流路は多数個のノズル孔に対して共通であり、インクは、流路からそれぞれの圧力室に開けられたインク供給路を通して供給される。図8Bでは、左側の圧力室のインク供給孔は、二つの圧力室を区切る壁に隠れて見えない。図8Cは、ノズル板上部から見た平面図である。この例では、間隔 $340\mu\text{m}$ 幅で左右一列に40個並んだノズル孔が上下2列ある。図中、それぞれのノズルを囲む線はノズル板向こう側にある圧電素子の形、破線はインク流路の形を示している。一つのインク流路から左右に40個並んだノズル孔へインクが供給されるので、左右40個のノズル孔からは同一色のインクが吐出されることになる。

【0003】

インクジェット式プリンタを電子デバイス作製装置として利用した代表例を以下に示す。インクジェット法により金属コロイドをプリント基板上に描画することにより、プリント基板に導線の回路パターンを形成した例がある（下記非特許文献1）。通常、プリント基板に導線回路パターンを形成するためには、あらか

じめ基板に金属膜を形成した後フォトリソ法により導線回路パターン形成するか、もしくは、レジスト膜で回路のネガパターンを基板上に形成後レジストの存在しない領域にメッキ法で導線回路パターンを形成後レジストを除去する方法が用いられている。インクジェット法を用いる利点は、手間のかかるフォトリソ工程を経ずに直接プリント基板に回路を形成できることである。このため、回路形成が短時間となり製造コストが大幅に下げることができる。さらに、フォトリソ法では作製する回路に対応したフォトマスク（版）が必要であるため、少量多品種の回路の生産や、様々な回路の試作を行う場合、大量のフォトマスクを作製する必要があり、時間とコストが増大する。これに対して、インクジェット法ではフォトマスクが必要でないため、少量多品種回路生産や、回路の試作に適している。

【0004】

また、機能性有機分子をインクジェット法により基板に描画することにより、電界効果トランジスタ（下記非特許文献2）、エレクトロルミネッセンスを利用したディスプレイ（下記非特許文献3）、マイクロレンズアレイ（下記非特許文献4）などを形成した例がある。基材上に形成した機能性有機分子薄膜は、レジストの現像液や剥離液に曝されると基材から剥離したり電気特性が劣化する傾向があり、通常のフォトリソ工程でパターンを形成することが困難である。インクジェット法は、機能性有機分子の特性を劣化させることなく簡単にパターン形成できるため、有機分子を用いた電子デバイスの作製方法として有望視されている。

【0005】

インクジェット法によって基材上に回路パターンや有機分子のパターンを形成するためには、これらが溶解した液体を基材の所定の位置に吐出して描画する。一般に、一つのノズルから一回に吐出する液体の体積は数ピコリットルであるため、所定の位置に多数個の液滴をおく必要がある。例えば、図10Aに示す破線で囲まれた領域に多数個の液滴を吐出して、図10Bのようなパターンを描画する。しかし、一般に、吐出した液体は基材上で広がってしまうので、波線部に吐出された液体は、波線部の外に出てしまう。その結果、10Cに示すようなパタ

ーンとなってしまう、正確なパターンを描くことができないという問題があった。このため、従来法では、図10Dに示すように、あらかじめ撥水領域のパターンを形成し、撥水領域の無い領域に液体を吐出して描画する方法が用いられていた。この方法を用いると、図10Eに示すように、吐出した液体は撥水領域には侵入できないので、正確なパターンを形成することができる。

【0006】

例えば、下記特許文献1では、撥水性領域と親水性領域のパターンを印刷物に形成し、親水性の領域に親水性のインクをインクジェット法で吐出する方法が示されている。撥水領域と親水性領域のパターン形成は、ガラスなどの親水性の基材にフォトリソ法で撥水性のシリコン樹脂膜のパターンを形成することで行っている。

【0007】

下記特許文献2では、基板上に撥水膜のパターンを形成し、撥水膜の無い領域にシリコン酸化膜の前駆体である有機ケイ素化合物の液体をインクジェット法で塗布した後、熱処理することにより酸化膜のパターンを形成する方法が提案されている。また、下記特許文献3では、撥水領域のパターン形成を利用したメモリデバイスの製造方法が提案されている。これらの特許における撥水膜のパターン形成は、フルオロアルキル鎖を有する有機分子を基材全面に気相法で吸着した後、フォトマスクを基材に密着させた後紫外線を照射することにより行っている。紫外線が照射された領域では有機分子が分解して無くなり親水性となり、未照射領域は撥水性となる。

【0008】

また、下記特許文献4では、シリコン基板表面に親水性熱酸化膜領域と撥水性の水素終端化領域を形成する方法が提案されている。熱酸化膜と水素終端化シリコンのパターン形成は、全面熱酸化膜で覆われたシリコン基板上表面にフォトリソ法でレジストパターンを形成してレジストのない部分の熱酸化膜をエッチングしてシリコン表面を露出させた後レジストを剥離し、露出部分のシリコンを水素終端化することにより行う。

【0009】

また、下記特許文献5では、導電性基板に撥水性と親水性領域のパターンを形成する方法が提案されている。撥水領域のパターン形成は、撥水性であるシリコン樹脂、フッ素樹脂、乾燥油、レジストなどをシルク印刷法によって形成している。

【0010】**【特許文献1】**

特開平6-347637号公報

【0011】**【特許文献2】**

特開平2001-284274号公報

【0012】**【特許文献3】**

特開平2001-274344号公報

【0013】**【特許文献4】**

特開平7-335642号公報

【0014】**【特許文献5】**

特開平7-134288号公報

【0015】**【非特許文献1】**

G.G.Rozenberg、Applied Physics、81巻、2002年、P5249-5251；「日経エレクトロニクス」、2002年6月17日号、P67-78

【0016】**【非特許文献2】**

H.Sirringhausら、Science、2000年、290巻、P2123-2126)

【0017】**【非特許文献3】**

J. Bharathanら Applied Physics Letters、vol 72、1998年、P2660-2662、「

エレクトロルミネッセンスを利用したディスプレイ」

【0 0 1 8】

【非特許文献 4】

T.R.Hebnerら、Applied Physics Letters、vol 72、1998年、P519-521、「マイクロレンズアレイ」

【0 0 1 9】

【本発明が解決しようとする課題】

以上のとおり従来の方法は、撥水領域のパターン形成は、フォトリソ法や、シルク印刷法、メタルマスクを用いたUV照射法により行われていた。しかし、これらのパターン形成工程は、その後の工程のインクジェット法によるパターン形成方法と比較すると手間がかかるという課題があった。また、撥水領域のパターンを形成した後、そのパターンの無い部分に液体を吐出描画するためには、あらかじめ、インクジェット装置に基材を正確に設置する必要があり、手間がかかるという課題があった。

【0 0 2 0】

また、撥水領域のパターンは作製され電子デバイスでは不要であり、これを用いないでもインクジェット法で正確なパターンを形成する方法の実現が望まれていた。

【0 0 2 1】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、インクジェット法で吐出する液体の化学的・物理的性質、液体と基材の界面現象を詳しく検討した結果、インクジェット法で撥水領域を正確にパターン形成する方法を見出した。

【0 0 2 2】

さらに、撥水領域のパターン形成を用いないでも、金属や金属酸化物誘電体のいずれかのパターンをインクジェット法で精度良く描写できる方法を見出した。

【0 0 2 3】

すなわち本発明のパターン形成方法は、フルオロアルキル鎖を有する有機分子が溶解した表面張力 2 0 dyne/cm以上の溶液をインクジェット法により固体表面

に吐出して描画し、前記吐出した溶液の溶媒を蒸発させ、前記有機分子の膜領域を作成することを特徴とする。

【0024】

また本発明の吐出用液体は、インクジェット法によって固体表面にフルオロアルキル鎖を有する有機分子の膜領域パターンを形成するための吐出用液体であって、前記液体がフルオロアルキル鎖を有する有機分子を含み、表面張力が20 dyne/cm以上であることを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明の概要は以下の通りである。

(1) フルオロアルキル鎖を有する有機分子が溶解した表面張力20dyne/cm以上の溶液をインクジェット法により固体表面に吐出して描画し、前記吐出した溶液の溶媒を蒸発させて撥水領域のパターンを形成する。前記において、表面張力は20～70 dyne/cmの範囲が好ましい。また、フルオロアルキル鎖を有する有機化合物を溶媒に0.0001～30vol%の範囲で溶解させるのが好ましい。

(2) フルオロアルキル鎖を有する有機分子、及び、金属コロイドが溶解した表面張力20 dyne/cm以上の溶液をインクジェット法により固体表面に吐出して描画し、前記固体表面を乾燥して金属パターンを形成する。金属コロイドは0.001～50wt%の範囲溶解させるのが好ましい。

(3) フルオロアルキル鎖を有する有機分子、及び、酸化物誘電体の前駆体が溶解した表面張力20 dyne/cm以上の溶液をインクジェット法により固体表面に吐出して描画し、前記固体表面を焼成することにより酸化物誘電体のパターンを形成する。酸化物誘電体の前駆体は0.001～30wt%の範囲溶解させるのが好ましい。

【0026】

前記方法においては固体基板上に吐出された溶液の溶媒が前記固体基板上で揮発してなくなる前に、フルオロアルキル鎖を有する有機分子が固体表面と吸着して前記固体表面の表面エネルギーを溶液の表面エネルギーよりも小さくすることができる。

【0027】

また、フルオロアルキル鎖を有する有機分子が、クロロシリル基、アルコキシル基、チオール基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基のいずれかを含むことが好ましい。

【0028】

また、基板の表面温度がインクジェット法で吐出する溶液の温度よりも5℃以上低いことが好ましい。

【0029】

また、酸化物誘電体の前駆体が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート、金属無機化合物のいずれかであることが好ましい。

【0030】

また、溶媒の沸点が80℃以上であることが好ましい。

【0031】

本発明者は、ある種の液体の特殊な性質に着目し、これを利用することによって、インクジェット法を用いて撥水領域、金属、金属酸化物誘電体のパターンを精度良く形成できることを見い出した。

【0032】

すなわち、ある種の液体は、当初固体（以下「基材」ともいう。）表面を濡らす性質を持ったものでも（図1A）、一定時間基材に接触すると（図1B）、その基材の表面エネルギーを低下させ、基材を濡らさなくなる性質がある（図1C）。図1A-Cにおいて、1は液体、2は基材、3は表面エネルギーの低下した表面、4は基材に濡れにくくなり、基材表面で弾かれた液体である。

【0033】

通常の液体を基材に吐出すると、図2A1～A3で示すように、液体は基材に接触した後、経時的に広がる。図2A1～A3において、21は吐出された液体、22は基材、23は基材に接触した液体、24は基材表面に広がった液体を示す。

【0034】

一方、本発明の有機分子を溶解した液体を吐出すると、図2B1～B3に示す

ように、液体は基材上で広がらずに逆に縮む。従って、描画しようとする領域にこの液体を吐出した場合、液体は領域の縁から外に広がることがないので、正確なパターンの描画を行うことができる。図 2 B 1 ~ B 3 において、25 は吐出された液体、26 は基材、27 は基材に接触した液体、28 は基材表面で縮んだ液体を示す。

【0035】

このような性質を示す液体として、無極性の分子鎖と極性基の両方を有する有機分子が溶解した液体がある。この液体の一例としては、ヘプタデカフルオロエチルトリクロロシラン ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$; 以下 FCS と略記) が 1vol% 溶解したクロロホルム溶液がある。この場合、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4$ が無極性分子鎖で、トリクロロシリル基 (SiCl_3) が極性基である。この FCS の溶液をよく洗浄したガラス基材に滴下して溶液の形を観察すると、液体は経時的に縮まる方向にある。この現象が生じるメカニズムを以下に示す。

【0036】

図 3 A ~ B に示すように、クロロホルム中に溶解している FCS は、ガラス表面に存在する吸着水（数分子程度の厚みの水。ほとんどの基材にはこのような吸着水が存在する。）に吸着する。吸着時、FCS は、クロロシリル基 (SiCl) を吸着水側に、分子鎖を外側に向けて配向する。クロロシリル基は吸着水と反応してシラノール基 (SiOH) となる。FCS は吸着水上を熱拡散し、分子同士で脱水重合をしてシロキサン結合 (Si-O) を形成する。吸着水はクロロシランの反応や溶液内部への溶解により減少する。それに伴い、吸着水上の FCS はガラス表面の水酸基と脱水反応を起こしてシロキサン結合を形成する。その結果、図 3 C で示すように、分子鎖が基材に垂直に配向した単分子膜が形成される。この分子鎖は化学的に安定でクロロシリル基とは反応しないので、基材には単分子膜以上の厚みの膜は形成されない。この結果、ガラス基材表面の表面エネルギーは、6 dyn/cm 程度 ($-\text{CF}_3$ の表面エネルギー) になる。未処理のガラスの表面エネルギーはこの表面エネルギーより大きいので、FCS の単分子膜形成によりガラスの表面エネルギーが低下したことになる。図 3 A ~ C において、31, 37 は溶液中の FCS、32 は吸着水、33 はガラス基材表面の水酸基、35 は吸着水に吸着した FCS、36

は基材と反応したFCS、38は互いに反応できない箇所を示す。

【0037】

前記したように、表面エネルギー低下により、基材表面に滴下された液体が、図1で示すように、経時的に縮小する原因をyoungの式を用いて説明する。一般に、基材上の液体の形は、接触角 θ によって定義することができ、youngの関係式(1)の関係が成り立つ(図4参照)。

【0038】

【数1】

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{ls}) / \gamma_l \quad (1)$$

【0039】

ここで、 γ_L は液体の表面張力、 γ_S は基材の表面エネルギー、 γ_{LS} は基材と液体の界面エネルギーである。なお、 γ_{LS} は γ_S の減少とともに減少するが、その減少量は γ_S の減少量よりも小さい(D.T Kaelble、J. Adhesion、2巻、1970年、P66-81)。従って、 γ_S が低下すると(1)式の右辺は減少し、その結果 θ は増大する。従って、基材の表面エネルギーが低下するに従って接触角は増大するため、液体は経時的に縮小することになる。図4において、41はFCS溶液、42はガラス基材、43は液体と基材との接触部における溶液表面の接線、44は基材と溶液との界面エネルギーを示すベクトル、45は基材の表面エネルギーを示すベクトル、46は溶液の表面張力を示すベクトル、47は接触角(θ)である。

【0040】

一方、縮小と同時にクロロホルムの蒸発も起こり、溶液中のFCSは溶液から析出する。析出したFCSは図5で示すように分子同士で重合反応を起こしてポリマー状となり、FCSの単分子膜上に積層する。FCS単分子膜表面には表面エネルギー6 dyn/cmのCF₃のみが存在するが、ポリマー表面にはこれより表面エネルギーの高いCF₂やシラノール基(SiOH)が存在する。従って、ポリマー膜は単分子膜よりも表面エネルギーは高いが、それでも、ガラス表面を十分に撥水性にすることができる。その結果、液体を吐出した領域すべてが撥水性となる。また、クロロ

ホルム溶液中のFCSの溶解量を少なくすることにより、ポリマーの量を少なくすることも可能である。図5において、51はクロロシリル基がシラノールになったFCS、52の矢印は重合部分の起こる部分を示す。

【0041】

以上、液体が基材に接触し、基材上で縮まり、その後クロロホルムが蒸発して撥水領域のできる様子を、まとめて、図6A～Dに示した。図6Aは基材に液体が滴下された直後、図6Bは液体中に接触した基材表面に単分子膜が形成された状態、図6Cは基材上の液体が収縮した状態、図6Dは溶媒が揮発した状態を示す。図6A～Dにおいて、61は滴下されたFCS溶液、62はガラス基材、63はガラス基材上に形成された単分子膜、64はガラス基材の表面エネルギー低下にともない、縮小する溶液、65は単分子膜上に形成されたポリマー膜である。

【0042】

従って、このような液体を液滴にしてインクジェット法で基材に吐出すると、吐出された液体は基材と接触すると接触部分の表面エネルギーは低下し、そのため、液滴は基材から弾かれて、それ以上広がらなくなる。その後、時間がたつと、溶剤は揮発してその領域は撥水性となる。このような液体をインクジェット法で吐出して定められたパターンを描画すると、吐出した個々の液滴は基材上で広がることがないので、正確な撥水領域のパターンを形成することができる。

【0043】

同様に、フルオロアルキル鎖とチオール基(SH)を有する有機分子、フルオロアルキル鎖とカルボキシル基(COOH)を有する分子、フルオロアルキル鎖とアミノ基(NH₂)を有する分子、及び、フルオロアルキル鎖とアルコール基(OH)を有する分子がそれぞれ溶解した溶液を基材に滴下すると、溶液中の有機分子は基材に吸着して単分子膜を形成しその表面エネルギーを低下させるので、滴下した液体は基材から弾かれ縮小する。従って、これらの溶液をインクジェット法で基材に吐出すると、基材上の液は広がらずに縮むため、精度良く撥水領域のパターンを形成することができる。

【0044】

なお、上述の撥水領域のパターンを形成する液体に金属コロイドや金属酸化物

誘電体の前駆体を溶解させた溶液をインクジェット法で基材に吐出すれば同様に、フルオロアルキル鎖を有する有機分子は基材に選択的に吸着して基材の表面エネルギーを低下させるので、液体は広がらずに縮むため、精度良くパターンを形成することが可能となる。その後、この基材を乾燥または焼成すれば、金属や金属酸化物誘電体のパターンを形成することができる。

【0045】

以下に、上述の性質を有する液体を用いてインクジェット法で撥水領域、金属、金属酸化物誘電体のパターン形成方法の実施の形態を示す。

【0046】

(実施の形態1)

実施の形態1は、インクジェット法による撥水領域のパターン形成方法に関する。フルオロアルキル鎖を有する有機分子を含む液体をインクジェット法で基材に吐出して描画することにより、撥水領域のパターンを精度良く形成することができる。

【0047】

フルオロアルキル鎖の表面エネルギーは $-\text{CF}_3$ は 6dyn/cm 、 $-\text{CF}_2-$ は 18dyn/cm であるので、この分子鎖を有する有機分子が基材表面に吸着すると、基材の表面エネルギーは大きく低下する。有機分子が基材に吸着するためには、有機分子は直鎖状であり、基材と結合する部分を有する必要がある。基材が親水性の場合、有機分子がカルボキシル基、水酸基、アミノ基などの極性を有するものであれば基材に吸着する。また、クロロシリル基(SiCl)やアルコキシル基(SiOR ; R はアルキル基)を有する有機分子は、基材の活性水素と反応してシロキサン結合(Si-O-)を形成して基材表面に吸着することが可能である。さらに、チオール基(SH)を有する有機分子は、金や銀表面に吸着する。

【0048】

ところで、インクジェット法で液体を正確に基材の定められた位置に吐出するためには、液体の飛翔方向はノズル板の面に対して常に一定である必要があり、通常は垂直方向に保たれている。もし、ノズル孔周辺のノズル板が液体を弾かない場合、ノズル周辺に液体が残りやすくなる。液体がノズルの周りに不均一に残

存すると、ノズル孔から吐出される液体は残存する液体方向に表面張力により引っ張られ、液体の飛翔方向が垂直方向からずれてしまい、正確な吐出が行えなくなる。そのためには、液体はノズル板に弾かれる必要がある。ノズル板は通常フッ素系の樹脂で撥水処理しており、フッ素樹脂の表面エネルギーは20dyne/cmより小さい。従って、ノズル板が吐出する液体を弾くためには、液体の表面張力が20dyne/cm以上である必要がある。

【0049】

本発明で用いることのできる有機分子としては、以下の5種類のタイプがある。

- (1) タイプ1: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\alpha_a\text{SiCl}_{3-a}$ (α はメチル基、エチル基、またはプロピル基、 n は0~12の自然数、 a は0、1、または2。 $a=2$ の時、 α は2個存在するがこれらは異なる構造であっても良い。)、
- (2) タイプ2: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{R}\alpha_a\text{Si}(\text{OR})_{3-a}$ (α はメチル基、エチル基、またはプロピル基、 R はメチル基、エチル基、またはプロピル基。 n は0~12の自然数、 a は0、1、または2。 $a=2$ の時、 α は2個存在するがこれらは異なる構造であっても良い。)
- (3) タイプ3: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{Z}(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ (n は0~12の整数。 m は2~5の整数。 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、または $\text{NH}-\text{CO}-$ 。 Z は無くても良い。)
- (4) タイプ4: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{Z}(\text{CH}_2)_m\text{S}-\text{S}(\text{CH}_2)_l\text{Y}(\text{CF}_2)_{n'}\text{CF}_3$ (n 、 n' は0~12の自然数。 m 、 l は2~5の整数。 Z 、 Y は $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、または $\text{NH}-\text{CO}-$ 。 Z 、 Y は無くても良い。)
- (5) タイプ5: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ (n は0~12の整数)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ (n は0~12の整数)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ (n は0~12の整数) 等がある。

【0050】

タイプ1の有機分子は、活性水素との反応性が高く、水分存在下で素早く加水分解反応してクロロシリル基 (SiCl) はシラノール基 (SiOH) になる。シラノール同士は脱水重合反応を起こしシロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を形成する。従ってタイプ1を溶解する溶媒が活性水素を含む分子であったり、水分が存在すると、有機分子は自分自身でポリマーを形成して不溶化する可能性がある。従って、活

性水素や水分を含まない溶媒を用いる必要がある。このような溶媒として、クロロホルム、炭素数が6～16のアルカン（ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等）、キシレン、トルエン、及びこれらを混合したものがある。

【0051】

タイプ2の有機分子を溶解する溶媒としては、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）、またはアルコールの誘導体であるエステル（メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等）を用いることができる。タイプ2の有機分子は基材表面の活性水素（水酸基、アミノ基、カルボキシル基等）と反応してシロキサン結合を形成して吸着するが、タイプ1の有機分子ほど反応性は高くないので、基材との反応を促進するために少量の水と酸触媒を溶媒に添加することが望ましい。

【0052】

タイプ3と4の有機分子を溶解する溶媒は、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）やその誘導体であるエステル（メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等）、ジクロロメタン等を用いる。

【0053】

タイプ5の有機分子を溶解する溶剤は、クロロホルム、炭素数が6～16のアルカン（ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等）、キシレン、トルエン、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）やその誘導体であるエステル（メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等）を用いる。

【0054】

これらインクジェット法で吐出する液体は、沸点が80℃以上であることが望ま

しい。沸点がこれよりも低いと、インク室内の液体が揮発して無くなったり、吐出中に揮発して一定量を基材に吐出できない場合がある。

【0055】

また、基材の温度が吐出液体の温度よりも5℃以上低い場合、基材に接触した液体がより広がりにくくなることを本発明者は見出した。以下に示す二つの原因によってこの現象が生じる。

(a) 基材付近においてフルオロアルキル鎖を有する有機分子の溶解度が低下するため、有機分子は基材表面に吸着しやすくなり、その結果、基材の表面エネルギーは効率よく低下する。

(b) 温度低下とともに基材に吸着した有機分子の分子密度が向上し、その結果、表面の $-CF_3$ 密度が向上して表面エネルギーが低下する。基材の温度が低下すると分子密度が向上することは、例えば、Journal of Physical Chemistry 1994年、98巻、P7577～P7590に記載されている。すなわち、基材に吸着した有機分子は、基材表面に存在する吸着水上（厚みは水分子数個程度）で熱拡散により動き回る。そして、吸着水上で分子はファンデルワールス力に起因する凝集力によってお互い集合して単分子膜を形成する。単分子膜の面内構造は、分子間の凝集エネルギーと、熱運動エネルギーにより決まる。温度が高いと、熱運動エネルギーが支配的となり、膜の面内構造は乱れやすくなる。温度が低いと、分子間の凝集エネルギーが支配的となり、単分子膜は結晶構造をとりやすくなり、 $-CF_3$ の密度が増大する。

【0056】

上述した条件で有機分子を含む液体を吐出すると、液体は基材に付着し、付着した部分の基材表面の表面エネルギーを低下させ、液体は広がらずに縮まる。その後、溶媒は揮発して、液体が接触した部分の基材表面は撥水性になる。なお、液体には基材に単分子膜を形成するのに必要な量以上の有機分子が含まれているため、溶媒が揮発した後、基材には重合膜や単分子膜が積層したものが吸着する。

【0057】

本発明の実施の形態で用いるインクジェット式プリンタの概略図を図7、8に

示す。図7は、インクジェット式プリンタ740の全体の概略図である。同図のインクジェット式プリンタは、圧電素子の圧電効果を利用して記録を行うインクジェットヘッド741を備え、このインクジェットヘッドから吐出したインク滴を紙などの記録媒体に着弾させて記録媒体に記録を行うものである。インクジェットヘッド741は、主走査方向Xに配置したキャリッジ744に搭載されていて、キャリッジ744がキャリッジ軸743に沿って往復運動するのに応じて、主走査方向Xに往復運動する。さらに、インクジェット式プリンタは、記録媒体742をインクジェットヘッドの幅方向（X方向）に垂直方向な副走査方向Yに、相対的に移動させる複数のローラ（移動手段）745を備える。インクジェットヘッドは、インクを吐出するノズル孔を備えたノズル板と、ノズルからインク吐出する部分、及びノズルにインクを供給する部分から構成されている。

【0058】

図8A-Cは、インクジェットヘッドのノズル孔付近の概略図である。801は圧電素子、802は振動板（銅）、803は圧力室、804はインク供給孔、805はインク流路、806はノズル孔、807は電圧印加により変形した圧電素子、808は吐出したインク、809はインクの飛翔方向、810は紙面奥側にある圧電素子の形を示す線、811は紙面奥側にあるインク流路を示す線、812は紙送り方向、813は40個のノズルが二列に並んだ状態である。本実施形態では、振動板は厚み $3\mu\text{m}$ の銅、圧電素子は厚み $3\mu\text{m}$ のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）とした。PZTは真空スパッタリング法で形成し、膜の垂直方向に（001）配向している。ノズル板は、撥水処理が施されている。ノズル孔の直径は $20\mu\text{m}$ とし、放電加工に法により形成している。また、図で示すように、同一色のインクを吐出するノズル数は40個であり、これが左右に $340\mu\text{m}$ の間隔で並んでいる。そして、40個のノズルの列は上下に $170\mu\text{m}$ の間隔で配置されている。液体の吐出には、一列40個のノズル孔を用いた。液体の吐出は、圧電素子間に10KHzの周波数、振幅20Vの電圧を印可することにより行った。描画は、必要に応じて、ヘッドと印字体を相対的に動かして行った。

【0059】

（実施の形態2）

実施の形態2は、フルオロアルキル鎖を有する分子と金属コロイドを含む液体

をインクジェット法で基材に吐出して金属パターンを形成する方法を提供する。インクジェット法で吐出した液体が基材に接触すると、接触部分にフルオロアルキル鎖を有する有機分子が吸着して基材の表面エネルギーを低下させるため、液体が広がることがないので、正確にパターンを形成することができる。その後、基材を乾燥すれば、金属コロイド同士は融着して金属パターンが形成される。金属コロイドは、直径が数ナノメートルから数ミクロンの金属粒子で、溶液に分散する性質を持っている。市販されているものでは、金や銀のコロイドがある。また、金属微粒子を有機分子で修飾することにより、水溶液に分散可能なパラジウム、白金、銅などのコロイドを作製することができる (O.Tzhayikら、Langmuir、18巻、2002年、P3364-3369; Y.Zhou、Langmuir、2002年、18巻、P277-283)。金属コロイドは一般に水溶液 (緩衝溶液) に分散している。従って、用いるフルオロアルキル鎖を有する有機分子は、水に対して反応性が低いものが良い。もし、高すぎると、有機分子はそれ自体で重合体を形成して不溶かし、沈殿してしまい、インクジェット法で吐出できなくなるからである。このような有機分子としては、実施の形態1で示したタイプ(3)～(5)のものが適している。

【0060】

一方、フルオロアルキル鎖を有する有機分子は水溶液には溶解しにくいいため、タイプ(3)～(5)の有機分子をあらかじめ、クロロホルム、炭素数が6～16のアルカン (ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等)、キシレン、トルエン、アルコール (エタノール、プロパノール、ブタノール等) やその誘導体であるエステル (メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等) に溶解しておいた後、これを金属コロイド溶液に溶かし込む。

【0061】

これらの液体を、実施の形態1と同様の方法で基材に吐出して描画した後乾燥することによって、任意の金属のパターンを形成することが可能となる。また、描画した金属の導電性を向上するためには、400℃以上の温度で焼成してフルオロアルキル鎖を有する有機分子を除去することが望ましい。

【0062】

また、吐出する液体の表面張力は、実施の形態1で説明したことと同様の理由から、20dyn/cm以上が望ましい。さらに、吐出した液体に接触した部分が効率よく低エネルギーになるためには、発明の形態1と同様、基材の温度が吐出する液体の温度より5℃以上低いことが望ましい。

【0063】

(実施の形態3)

実施の形態3は、フルオロアルキル鎖を有する有機分子と、金属酸化物誘電体の前駆体を含む液体をインクジェット法で基材に吐出して描画した後、基材を焼成して、描画した金属酸化物誘電体の前駆体を金属酸化物誘電体に変換することである。

【0064】

液体をインクジェット法で吐出して基材に接触させると、接触部分の基材表面にフルオロアルキル鎖を有する有機分子が吸着して基材の表面エネルギーを下げる。この結果、基材上の液体は弾かれて、広がることはない。その後、基材を焼成することにより、金属酸化物誘電体の前駆体は酸化物誘電体となり、これらの結果、金属酸化物誘電体のパターンを精度良く形成することができる。

【0065】

本発明の実施形態において用いるフルオロアルキル鎖を有する有機分子としては、実施の形態1で示したタイプ(2)の有機分子が適している。

【0066】

また、金属酸化物誘電体の前駆体としては、金属アルコキシド ($M(OR)_x$; Mは金属、xは金属の酸化数、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチルのいずれか。Xが2以上の場合は、分子内のRは異なっても良い)、金属アセチルアセトネート ($M(COCH_2COCH_2)_x$; Mは金属、Xは金属の酸化数)、金属カルボキシレート ($M(RCOO)_x$; Mは金属、Xは金属の酸化数、Rはアルキル基、Xが2以上の時、分子内のRは異なっても良い)、金属無機化合物などがある。Mとしては、例えば、シリコン、チタン、ジルコニウム、アルミ、銅、鉛、インジウム、スズ、亜鉛、イットリウム、バリウム、ニッケル、鉄などが用いられる。また、これらの混合物も用いる

ことができる。

【0067】

金属アルコキシド $M(OR)_x$ は、水分の存在下で分子内の一部のアルコキシル基 OR が加水分解して水酸基 (OH) となり、この水酸基同士が脱水重合する性質がある。また、液体に少量の水と酸触媒かアルカリ触媒を添加した方が、金属酸化物誘電体の前駆体は金属酸化物誘電体に変化しやすくなる。そして、焼成することにより、 $MO_{x/2}$ の組成を持つ金属酸化物誘電体が形成される。なお、焼成温度によっては、未反応のアルコキシル基や水酸基が残存した金属酸化物誘電体が形成される。

【0068】

同様に、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートも酸化物誘電体となる。これらの前駆体は、水、酸、アルカリ触媒の存在下で反応がより早く進み、焼成により金属酸化物誘電体が形成できる。

【0069】

フルオロアルキル鎖を有する有機分子と金属酸化物誘電体の前駆体を溶解する溶媒には、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）、またはアルコールの誘導体であるエステル（メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等）を用いることができる。

【0070】

インクジェット法で吐出描画した金属酸化物誘電体の前駆体を完全に金属酸化物誘電体に変換するためには、吐出後の熱処理温度は 200°C 以上が望ましい。

【0071】

また、吐出する液体の表面張力は、発明の形態1説明したことと同様の理由から、 20dyn/cm 以上が望ましい。さらに、吐出した液体に接触した部分が効率よく低エネルギーになるためには、発明の形態1と同様、基材の温度が吐出する液体の温度より 5°C 以上低いことが望ましい。

【0072】

これらの液体を、実施の形態1と同様の方法で基材に吐出して描画することに

より、任意の金属酸化膜誘電体パターンを形成することが可能である。

【0073】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を述べる。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0074】

(実施例1)

(1) 基材の準備

厚さ $200\mu\text{m}$ 、直径 100mm の熱酸化膜付きのシリコンウェーハを 80°C のアンモニア水と過酸化水素水の混合溶液中で30分浸漬後純水で洗い流し、表面に付着している有機物と無機物の汚れを除去した。その後、ウェーハに吸着している水分を窒素ガスで除去した後、 110°C のオゾン雰囲気中で15分間紫外線を照射することにより有機物の汚れを完全に除去した。これらの処理をほどこしたシリコンウェーハの表面は完全に水に濡れ、清浄になっていることが確認できた。

(2) 吐出用液体の準備

シクロヘキサンに脱水剤（関東化学製；モレキュラーシーブ）を入れ、12時間放置し、残存する水分を取り除いた。次に、このシクロヘキサンにヘプタデカフルオロエチルトリクロロシラン（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ ；以下FCSと略記）を1vol%溶解し、発明の形態1で示したインクジェットプリンタのインク室に入れた。これらの作業は、全て窒素雰囲気中で行った。なお、この吐出用液体の表面張力は 28dyn/cm であった。

【0075】

また、参照として、通常のインクジェットプリンタ用の黒インクも準備した。インクの主成分は、黒色染料、水、ジエチレングリコール、グリセリンであり、その表面張力は 30dyne/cm であった。

(3) 描画

インクジェットヘッドとシリコン基板の相対的な移動、及び、液体の吐出制御はコンピュータを用いて行った。描画パターンは、 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ の正方形が50マイクロ間隔に整列したものとした（図9参照）。液体の吐出周波数は 10KHz 、液

適量は20ピコリットルとした(半径 $16.8\mu\text{m}$)。描画後、シリコン基材を窒素雰囲気中に10分程度放置した後大気中に取り出した。なお、描画中の雰囲気温度は $25\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲になるように調整した。

【0076】

シリコン基材はペルチェ素子の上に設置し、シリコン基材の表面温度を $-10\sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。

(4) 評価方法

描画したパターンは、以下の三つの項目について評価した

(a)撥水領域のパターンを形成したシリコン基板を、 25°C 、相対湿度100%の雰囲気中に曝し、その表面を光学顕微鏡で観察した。この湿度下では空気中の水分がシリコン基板表面に露結し、親水性領域では一様な液膜を形成する一方、撥水領域では微小な水滴となる。光学顕微鏡でこれらの領域を観察すると、微小な水滴部分は光を乱反射するため白濁して観察される。従って、この白濁部分の形と面積を測定することにより実際に描画された撥水領域の形と面積の平均値を導出した。面積の平均値は、描画された領域10個分から求めた。

【0077】

(b)インクを描画したシリコン基板を光学顕微鏡で観察し、実際に描画された形と面積の平均値を導出した。面積の平均値は、描画された領域10個分から求めた。

【0078】

(c)フルオロアルキル鎖を有する液体、または、インクを吐出したシリコン基板表面をエックス線マイクロアナライザーでフッ素元素、もしくは炭素元素が観察される領域を観察した。フルオロアルキル鎖を有する液体を吐出した場合はフッ素元素の観察される領域が撥水領域、インクを吐出した場合は炭素元素の観察される領域がインクを描画された領域である。これらの領域の形と面積を評価法(a)(b)と同様の方法で求めた。

(5) 結果

顕微鏡観察の結果を表1に示す。

【0079】

【表 1】

吐出した液体	基材の温度 (℃)	白く観察されたパターンの面積の平均値 (μm^2)	インクを塗布したパターンの面積の平均値 (μm^2)	白く観察された領域、または、インクの存在する領域の形状
FCS 含有溶液	25	3000	—	正方形
FCS 含有溶液	10	2900	—	正方形
FCS 含有溶液	0	2800	—	正方形
FCS 含有溶液	-5	2600	—	正方形
インク	25	—	8000	円形
インク	10	—	8000	円形
インク	0	—	7900	円形
インク	-5	—	6000	楕円形

【0080】

フルオロアルキル鎖を有する液体を塗布したシリコンウェハを相対湿度100%雰囲気にとすると白濁した正方形のパターン形が観察された。また、この面積は、目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ の120%以内におさまった。これらの結果から、吐出した液体がシリコン基板上で広がることなく正確にパターンを形成できていることが示された。白濁領域の面積は、基材の温度が低下するに従って目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ に近づく傾向にあった。これは、基材温度低下によって、基材に形成される単分子膜の密度が向上した結果、吐出した液体が基板上で広がりにくくなった結果だと推測される。一方、インクを吐出した領域の形は、目的とする正方形とは大きく異なり、その面積も $2500\mu\text{m}^2$ よりも大幅大きくなった。これは、吐出されたインクが基板上で大きく広がってしまうことが原因であると考えられる。また、基材温度が -5°C の場合、面積が減少し、形状が円形から楕円になり、多少とも目的とする正方形に近づいたのは、温度低下とともにインクの粘度が上昇して基板上でインクが広がりにくくなったことが原因と考えられる。

【0081】

X線アナライザーの結果を表2に示す。顕微鏡の結果と同様に、目的とする撥水領域のパターンが形成されていることが確認された。また、インクを吐出した基材においては、表1の結果と同様に、目的とするパターンが形成されていないことが分かった。

【0082】

【表2】

吐出した液体	基材の温度 (℃)	フッ素元素分布 面積 (μm^2)	インク塗布面積 (μm^2)	フッ素元素の存在する領域、または、インクの存在する領域の形状
FCS 含有溶液	25	3000	—	正方形
FCS 含有溶液	10	2900	—	正方形
FCS 含有溶液	0	2800	—	正方形
FCS 含有溶液	-5	2600	—	正方形
インク	25	—	8000	円形
インク	10	—	8000	円形
インク	0	—	7900	円形
インク	-5	—	6000	楕円形

【0083】

(実施例2)

実施例1と同様に液体を吐出して評価を行った。ただし、吐出用液体は、2-エトキシエタノールにヘプタデカフルオロエチルトリメトキシシラン ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; 以下FASと略記) が1vol%溶解した溶液100mlに1Nの塩酸を2ml添加した後1時間攪拌することにより作製した。作製した吐出用液体の表面張力は、32dyn/cmであった。なお、吐出用液体の作製と吐出における環境の相対湿度は20～50%で、実施例1とは異なり特に制御しなかった。

【0084】

その結果、実施の形態1と同様、目的とするパターンの撥水領域を形成することができた。すなわち、全ての基材の温度で、正方形のパターンが描画されていた、さらに、その面積も目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ の120%におさまった。さらに、基材温度が低下するに従って、目的とするパターンの面積の値に近づく傾向にあった。

【0085】

(実施例3)

実施例1と同様に液体を吐出して評価を行った。ただし、基材は実施の形態1の方法で洗浄したシリコン基板上に真空スパッタリング法により、厚み10nmの金を蒸着したものをを用いた。また吐出用液体は、エタノールに $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SH}$

を1vol%溶解したものをを用いた。この表面張力は25dyn/cmであった。なお、吐出溶液体の作製と吐出における環境の相対湿度は20～50%で、実施例1とは異なり特に制御しなかった。

【0086】

その結果、実施の形態1と同様、目的とするパターンの撥水領域を形成することができた。すなわち、全ての基材の温度で、正方形のパターンが描画されていた、さらに、その面積も目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ の120%におさまった。さらに、基材温度が低下するに従って、目的とするパターンの面積の値に近づく傾向にあった。

【0087】

(実施例4)

実施例1と同様に液体を吐出して評価を行った。ただし、吐出用液体は、エタノールに $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ を1vol%を溶解したものをを用いた。液体の表面張力は25dyn/cmであった。その後、実施例1と同様の方法で描画し、評価を行った。なお、吐出溶液体の作製と吐出における環境の相対湿度は20～50%で、実施例1とは異なり特に制御しなかった。

【0088】

その結果、実施の形態1と同様、目的とするパターンの撥水領域を形成することができた。すなわち、全ての基材の温度で、正方形のパターンが描画されていた、さらに、その面積も目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ の120%におさまった。さらに、基材温度が低下するに従って、目的とするパターンの面積の値に近づく傾向にあった。

【0089】

(実施例5)

(1) 基材の準備

厚さ $200\mu\text{m}$ 、直径100mmの熱酸化膜付きのシリコンウェーハを80℃のアンモニア水と過酸化水素水の混合溶液中で30分浸漬後純水で洗い流し、表面に付着している有機物と無機物の汚れを除去した。その後、ウェーハに吸着している水分を窒素ガスで除去した後、110℃のオゾン雰囲気中で15分間紫外線を照射すること

により有機物の汚れを完全に除去した。これらの処理をほどこしたシリコンウェーの表面は完全に水に濡れ清浄になっていることが確認できた。

(2) 吐出用液体の作製

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ が10vol%溶解したエタノール溶液を調整した。平均粒径20nmの金コロイド0.01wt%が分散したpH=6.5のクエン酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液（関東化学製）90mlに、上記エタノール溶液10mlを溶解した。この結果、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ が1vol%溶解した金コロイド溶液が作製できた。この液体の表面張力は50dyn/cmであった。この液体をインクジェットプリンタのインク室に充填した。

【0090】

また、参照として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ が溶解していない金コロイド溶液も準備した。

(3) 描画

ヘッドとシリコン基板の相対的な移動、及び、液体の吐出制御はコンピュータを用いて行った。描画パターンは、 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の正方形が50マイクロ間隔に整列したものとした（図9参照）。液体の吐出周波数は10KHz、液適量は20ピコリットルとした（半径 $16.8\mu\text{m}$ ）。描画後、シリコン基材を室温で10分程度放置した後、400℃で30分焼成した。描画中の雰囲気温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲になるように調整した。

【0091】

また、実施例1と同様に、シリコン基材はペルチェ素子の上に設置し、シリコン基材の表面温度を $-10 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。

(4) 評価方法

シリコン基板を光学顕微鏡で観察し、実際に描画された形と面積の平均値を導出した。平均値は、描画された領域10個分から求めた。

【0092】

また、エックス線マイクロアナライザで描画した領域の元素分析を行った。

(5) 結果

表3に顕微鏡での評価結果を示す。

【0093】

【表3】

吐出した液体	基材の温度 (℃)	パターンの面積の平均値 (μm^2)	パターンの形状
CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₄ COOH 含有 金コロイド溶液	25	2900	正方形
	10	2800	正方形
	0	2700	正方形
	-5	2600	正方形
金コロイド溶液のみ	25	8000	円形
	10	8000	円形
	0	8200	円形
	-5	8000	円形

【0094】

CF₃(CF₂)₇C₂H₄COOHを含有する金コロイド溶液を吐出した場合は、正方形のパターンが観察された。また、この面積は、目的とするパターンの面積2500 μm^2 の120%以内におさまった。これらの結果から、吐出した金コロイド溶液がシリコン基板上で広がることなく性格にパターンを形成できていることが示された。また、基材の温度が低下するに従って目的とするパターンの面積2500 μm^2 に近づく傾向にあった。これは、基材温度低下によって、基材に形成される単分子膜の密度が向上した結果、吐出した液体が基材上で広がりにくくなった結果だと推測される。

一方、CF₃(CF₂)₇C₂H₄COOHを含まない金コロイド溶液を吐出した領域の形は、目的とする正方形とは大きく異なり、その面積も2500 μm^2 よりも大幅大きくなった。これは、吐出した液体が基材上で大きく広がってしまうことが原因であると考えられる。CF₃(CF₂)₇C₂H₄COOH入り金コロイド溶液を吐出した領域のエックス線アナライザーの結果を表4に示す。検出された元素のほとんどが金であった。これは、液体吐出後の焼成により溶液に含まれていたCF₃(CF₂)₇C₂H₄COOHが熱分解し、金のみが残ったものと推測される。

【0095】

【表 4】

吐出した液体	基材の温度 (℃)	検出した元素と割合 (%)
CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₄ COOH 含 有金コロイド溶液	25	金 95
		炭素 2
		フッ素 2
		酸素 0.5
		シリコン 0.5

【0096】

(実施例 7)

シリコン酸化膜、酸化チタン、酸化ジルコニウムの前駆体の吐出・描画を行った後、基材を焼成することにより金属酸化物誘電体のパターンを形成した。以下に詳細を示す。

(1) 基材の準備

厚さ200 μ m、直径100mmの熱酸化膜付きのシリコンウェーハを80℃のアンモニア水と過酸化水素水の混合溶液中で30分浸漬後純水で洗い流し、表面に付着している有機物と無機物の汚れを除去した。その後、ウェーハに吸着している水分を窒素ガスで除去した後、110℃のオゾン雰囲気中で15分間紫外線を照射することにより有機物の汚れを完全に除去した。これらの処理をほどこしたシリコンウェーハの表面は完全に水に濡れ清浄になっていることが確認できた。

(2) 吐出用液体の調整

吐出描画には、3種類の吐出用液体を用いた。表5に、3種類の液体を作製するための溶液A、Bの組成を示す。それぞれのA溶液をガラスビーカーにに入れて攪拌子で攪拌しながらB溶液を少しずつ滴下した。滴下終了後、約1時間程度攪拌した。なお、表中TIPとCZは水との反応性が高過ぎて分子同士で重合が進んで不溶化しやすいため、溶液を安定させるためにアセチルアセトンを混合している。また、参照として、FASが溶解していないそれぞれの溶液も作製した。

【0097】

これらの前駆体の溶液を実施の形態1と同様にインクジェットプリンタのインク室に充填した。なお、シリコン酸化物前駆体溶液、酸化チタン前駆体溶液、酸

化ジルコニウム前駆体溶液の表面張力はそれぞれ、40dyn/cm、30dyn/cm、30dyn/cmであった。

【0098】

【表5】

金属酸化物前駆体の種類	A 溶液		B 溶液	
シリコン酸化物前駆体	エタノール	30ml	エタノール	30ml
	TEOS	30ml	純水	20ml
	FAS	5ml	36vo%塩酸	1.5ml
酸化チタン前駆体	2-プロパノール	25ml	2-プロパノール	25ml
	TIP	12ml	純水	2ml
	FAS	2ml	36vo%塩酸	0.2ml
	アセチルアセトン	3ml		
酸化ジルコニウム前駆体	2-プロパノール	25ml	2-プロパノール	25ml
	CZ	12ml	純水	2ml
	FAS	2ml	36vo%塩酸	0.2ml
	アセチルアセトン	3ml		

【0099】

略記号の説明

- ・TEOS：テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)
- ・FAS：ヘプタデカフルオロエチルトリメトキシシラン ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)
- ・TIP：チタニウムイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_4$)
- ・CZ：オクタン酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)_4$)

(3) 描画

ヘッドとシリコン基板の相対的な移動、及び、液体の吐出制御はコンピュータを用いて行った。描画パターンは、 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の正方形が50マイクロ間隔に整列したものとした(図9参照)。液体の吐出周波数は10KHz、液適量は20ピコリットルとした(半径 $16.8\mu\text{m}$)。描画後、400℃で30分焼成した。なお、描画中の雰囲気温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲になるように調整した。また、実施の形態1と同様に、シリコン基材はペルチェ素子の上に設置し、シリコン基材の表面温度を $-10 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。

(4) 評価方法

シリコン基板を光学顕微鏡で観察し、実際に描画された形と面積の平均値を導出した。面積の平均値は、描画された領域10個分から求めた。

(5) 結果

表6に顕微鏡観察の評価結果を示す。

【0100】

【表6】

前駆体の種類	基材の温度 (℃)	FASを含有した溶液使用		FASを含まない溶液使用	
		描画された領域の面積 (μm^2)	形状	描画された領域の面積 (μm^2)	形状
酸化シリコン	25	2900	正方形	6000	円形
	4	2700	正方形	5700	円形
酸化チタン	25	3000	正方形	7000	円形
	4	2800	正方形	6000	円形
酸化ジルコニウム	25	3000	正方形	7000	円形
	4	2700	正方形	6000	円形

【0101】

FASを含有する液体を吐出した場合は、正方形のパターンが観察された。また、この面積は、目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ の120%以内におさまった。これらの結果から、吐出した液体がシリコン基板上で広がることなく正確にパターンを形成できていることが示された。また、基材の温度が低下するに従って目的とするパターンの面積 $2500\mu\text{m}^2$ に近づく傾向にあった。これは、基材温度低下によって、基材に形成される単分子膜の密度が向上した結果、吐出した液体が基板上で広がりにくくなった結果だと推測される。

【0102】

一方、FASを含まない溶液を吐出した領域の形は、目的とする正方形とは大きく異なり、その面積も $2500\mu\text{m}^2$ よりも大幅大きくなった。これは、吐出した液体が基板上で大きく広がってしまうことが原因であると考えられる。

【0103】

【発明の効果】

以上本発明によれば、インクジェット法で、撥水領域の正確なパターンを形成

することができる。また、撥水領域のパターンをあらかじめ形成しないでも、金属のパターンや金属酸化物誘電体のパターンを正確に形成することができる。撥水領域のパターンを正確に行うことにより、基材に対して濡れ性が高い液体でもインクジェット法により正確なパターンを描画することが可能となる。このことにより、金属コロイド、有機半導体をインクジェット法で吐出・描画して、プリント配線基盤の導線のパターン、有機エレクトロルミネッセンス用画素の描画、有機薄膜トランジスタ回路を描画することが可能となる。さらに、本発明を用いれば、撥水領域のパターンをあらかじめ行わなくても金属導線のパターンや金属酸化物誘電体のパターンを正確に形成することができるので、プリント配線基板の導線描画を簡便に行える。また、金属酸化物誘電体は抵抗やコンデンサ材料にも応用できるため、本発明の方法によって、あらかじめ撥水膜のパターニングを行わずに、プリント基板状に抵抗やコンデンサーを直接描画することが可能となる。なお、本発明では、フルオロアルキル鎖を有する有機分子は金属コロイド溶液や金属酸化物誘電体の前駆体溶液に溶解していたが、これに限る必要はなく、例えば、有機半導体溶液など、機能性電子デバイスを形成するための溶液に入れることにより、基材に吐出液体が広がることが無く、正確なパターン形成を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を説明するための当初基材を濡らす性質を持つ液体が、基材を濡らさなくなる現象を示した概念図であり、Aは液体滴下直後を示した概念図、Bは液体に接触した基材表面の表面エネルギーが低下する様子を示した概念図、Cは基材に濡れにくくなった液体が基材から弾かれる様子を示した概念図。

【図 2】本発明を説明するための液体をインクジェット法で吐出したときの基材での液体の広がりの様子を示し、A1～A3は通常の液体を吐出した場合、B1～B3は本発明の液体を吐出した場合の模式図。

【図 3】本発明の一実施例のFCS溶液と接触したガラス基材表面でのFCSの振る舞いを示した模式図であり、AはFCSが基材上の吸着水に接触する前、BはFCSが基材上の吸着水に接触して、クロロシリル基がシラノール基になった状態、Cは基材上にFCSの単分子膜ができた状態を示す模式図。

【図 4】本発明の一実施例におけるガラス基材上のFCS溶液の接触角 θ と、Youngの関係を示した模式図。

【図 5】本発明の一実施例におけるFCSが分子同士が重合する様子を示した模式図。

【図 6】本発明の一実施例におけるガラス基材上に滴下された溶液が経時的に縮む、その後溶媒が揮発して撥水領域ができる様子を示した模式図であり、Aは基材に液体が滴下された直後、Bは液体中に接触した基材表面に単分子膜が形成された状態、Cは基材上の液体が収縮した状態、Dは溶媒が揮発した状態を示す模式図。

【図 7】本発明の一実施例におけるインクジェットプリンタの模式図。

【図 8】本発明及び従来法のインクジェットヘッドノズル近傍の模式図であり、Aはノズル孔近傍の断面図、BはAのI-I線断面図、Cはノズル孔方向からみた説明図。

【図 9】本発明の一実施例の吐出しようとするパターンを示す図。

【図 10】同、従来例のインクジェット法を用いてパターンを形成した場合の模式図であり、Aは描画しようとする領域、Bは理想的なパターン、Cは実際に形成されたパターン、Dは撥水領域のパターン、Eは撥水領域の無い部分に形成したパターンである。

【符号の説明】

- 1 液体
- 2 基材
- 3 表面エネルギーの低下した表面
- 4 基材に濡れにくくなり、基材表面で弾かれた液体
- 2 1 吐出された液体
- 2 2 基材
- 2 3 基材に接触した液体
- 2 4 液体
- 2 5 吐出された液体
- 2 6 基材

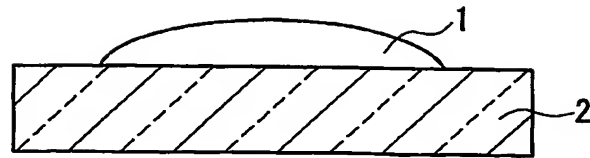
- 2 7 基材に接触した液体
- 2 8 基材表面で縮んだ液体
- 3 1 溶液中のFCS
- 3 2 吸着水
- 3 3 ガラス基材表面の水酸基
- 3 4 ガラス基材
- 3 5 吸着水に吸着したFCS
- 3 6 基材と反応したFCS
- 3 7 溶液中のFCS
- 3 8 お互い反応できない箇所
- 4 1 F C S 溶液
- 4 2 ガラス基材
- 4 3 液体と基材との接触部における溶液表面の接線
- 4 4 基材と溶液との界面エネルギーを示すベクトル
- 4 5 基材の表面エネルギーを示すベクトル
- 4 6 溶液の表面張力を示すベクトル
- 4 7 接触角
- 5 1 クロロシリル基がシラノール基になったFCS
- 5 2 重合反応の起こる部分を示す矢印
- 6 1 滴下されたFCS溶液
- 6 2 ガラス基材
- 6 3 ガラス基材上に形成された単分子膜
- 6 4 ガラス基材の表面エネルギー低下にともない、縮小する液体
- 6 5 単分子膜上に形成されたポリマー膜
- 7 4 0 インクジェットプリンタの概略図
- 7 4 1 インクジェットヘッド
- 7 4 2 記録媒体
- 7 4 3 キャリッジ軸
- 7 4 4 キャリッジ

- 745 ローラー
- 801 圧電素子
- 802 振動板 (銅)
- 803 圧力室
- 804 インク供給孔
- 805 インク流路
- 806 ノズル孔
- 807 電圧印加により変形した圧電素子
- 808 吐出したインク
- 809 インクの飛翔方向
- 810 紙面奥側にある圧電素子の形を示す線
- 811 紙面奥側にあるインク流路を示す線
- 812 紙送り方向
- 813 40個のノズルが二列に並んだ状態
- 91 液体を吐出描画するパターン
- 101 パターン形成領域
- 102 理想的なパターン
- 103 理想的なパターン形成領域
- 104 実際に形成されたパターン
- 105 撥水領域
- 106 パターン形成領域
- 107 形成されたパターン

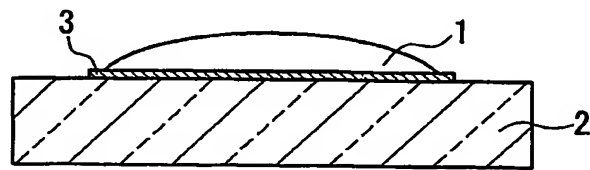
【書類名】

図面

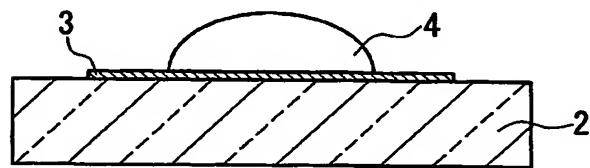
【図 1】



A

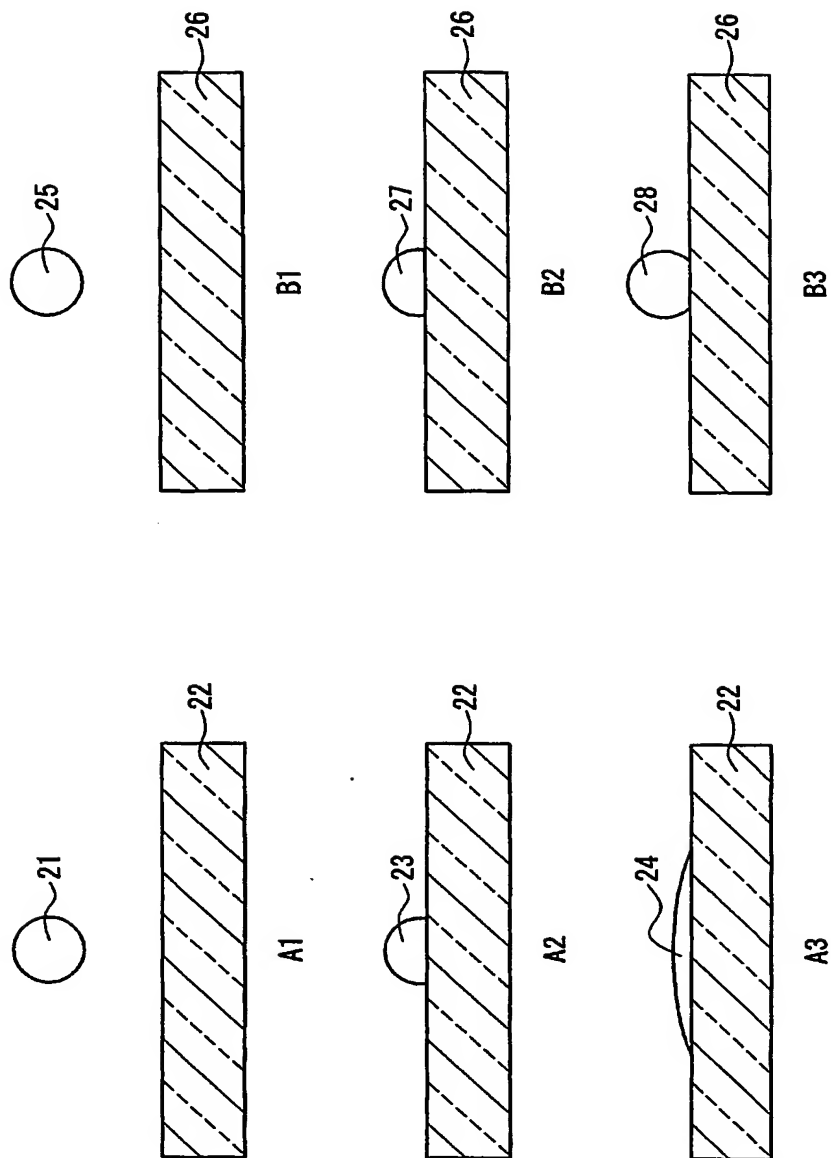


B

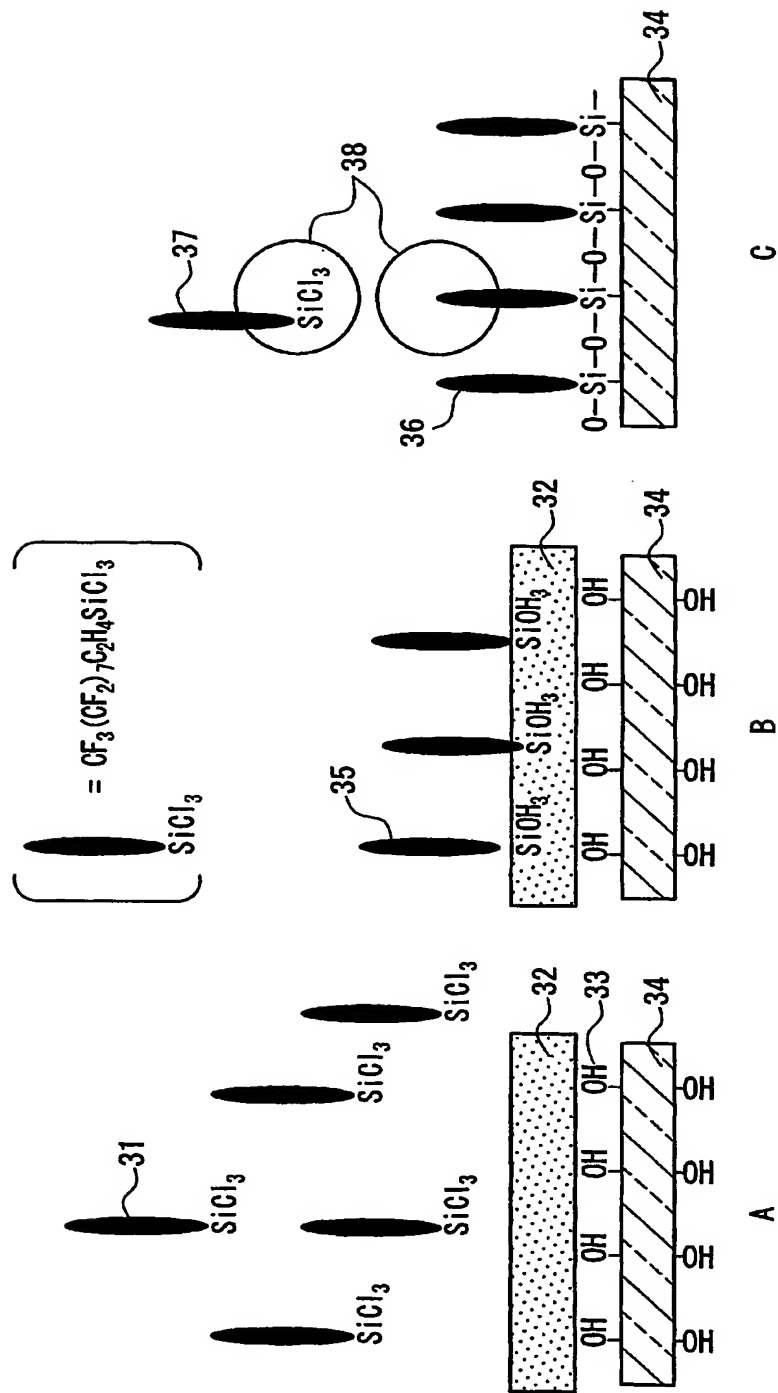


C

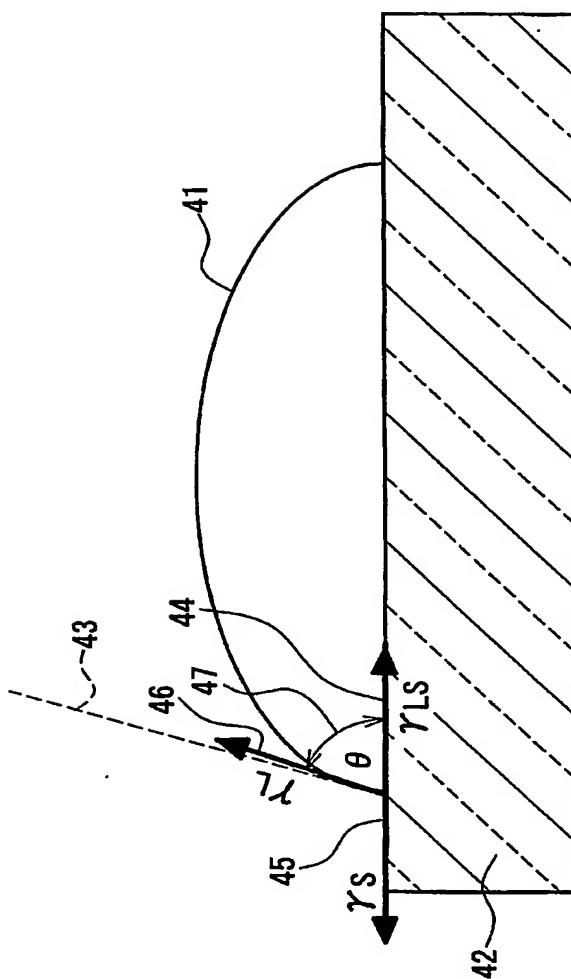
【図 2】



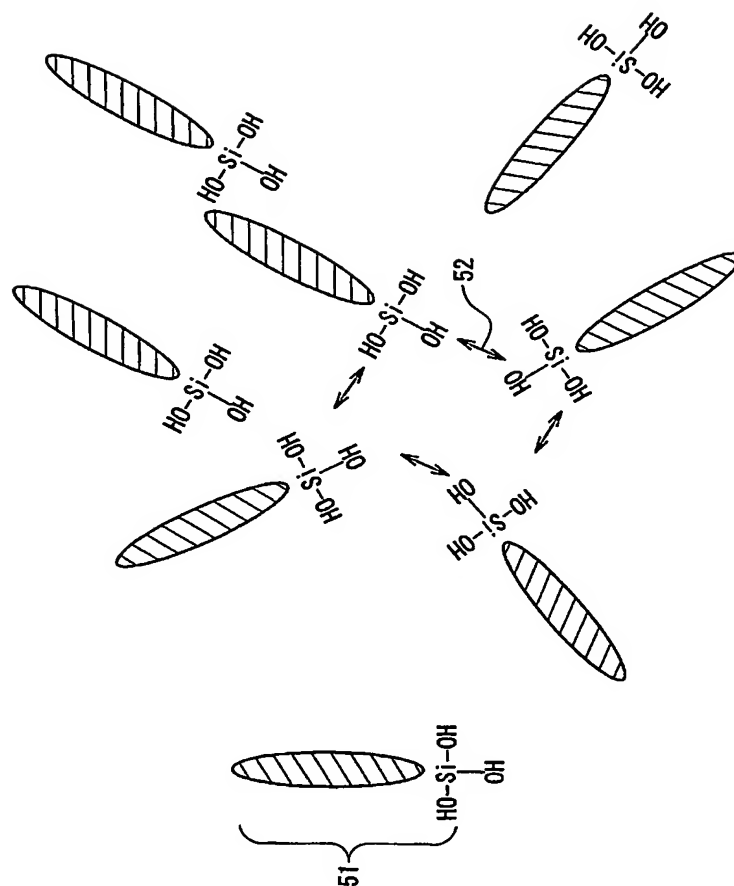
【図 3】



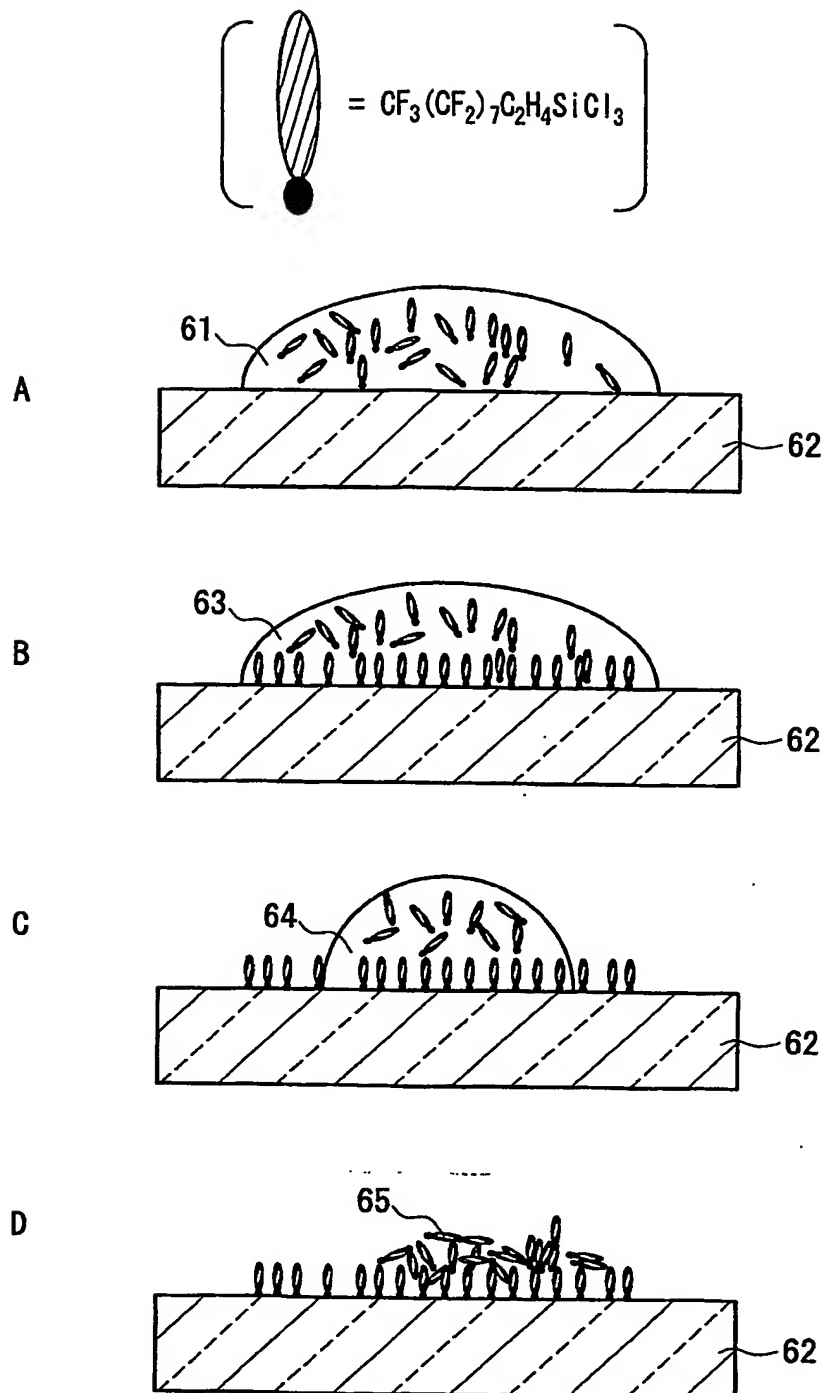
【図 4】



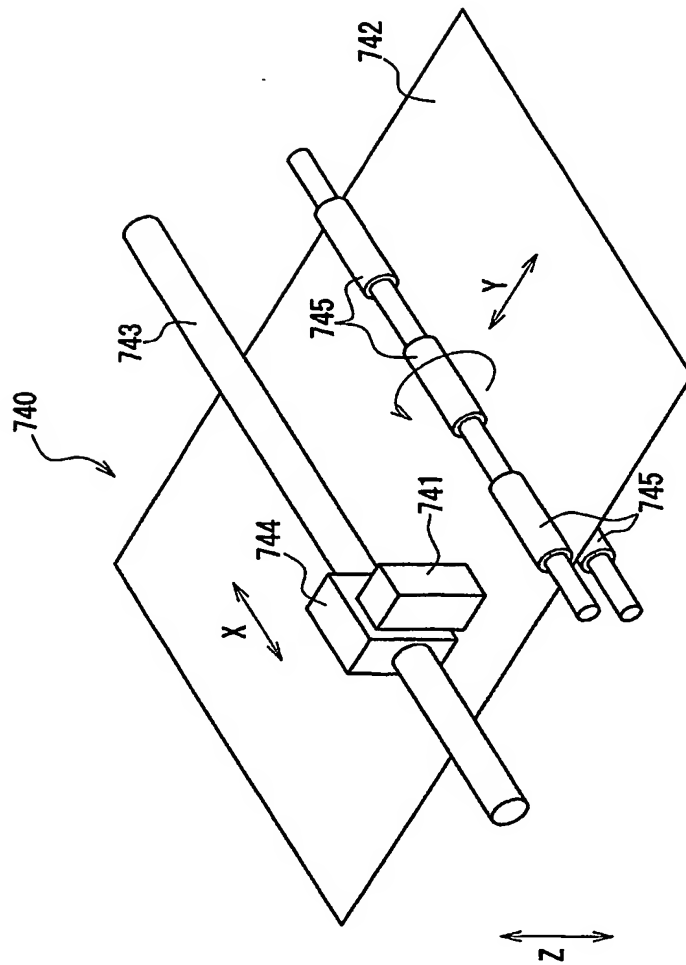
【図 5】



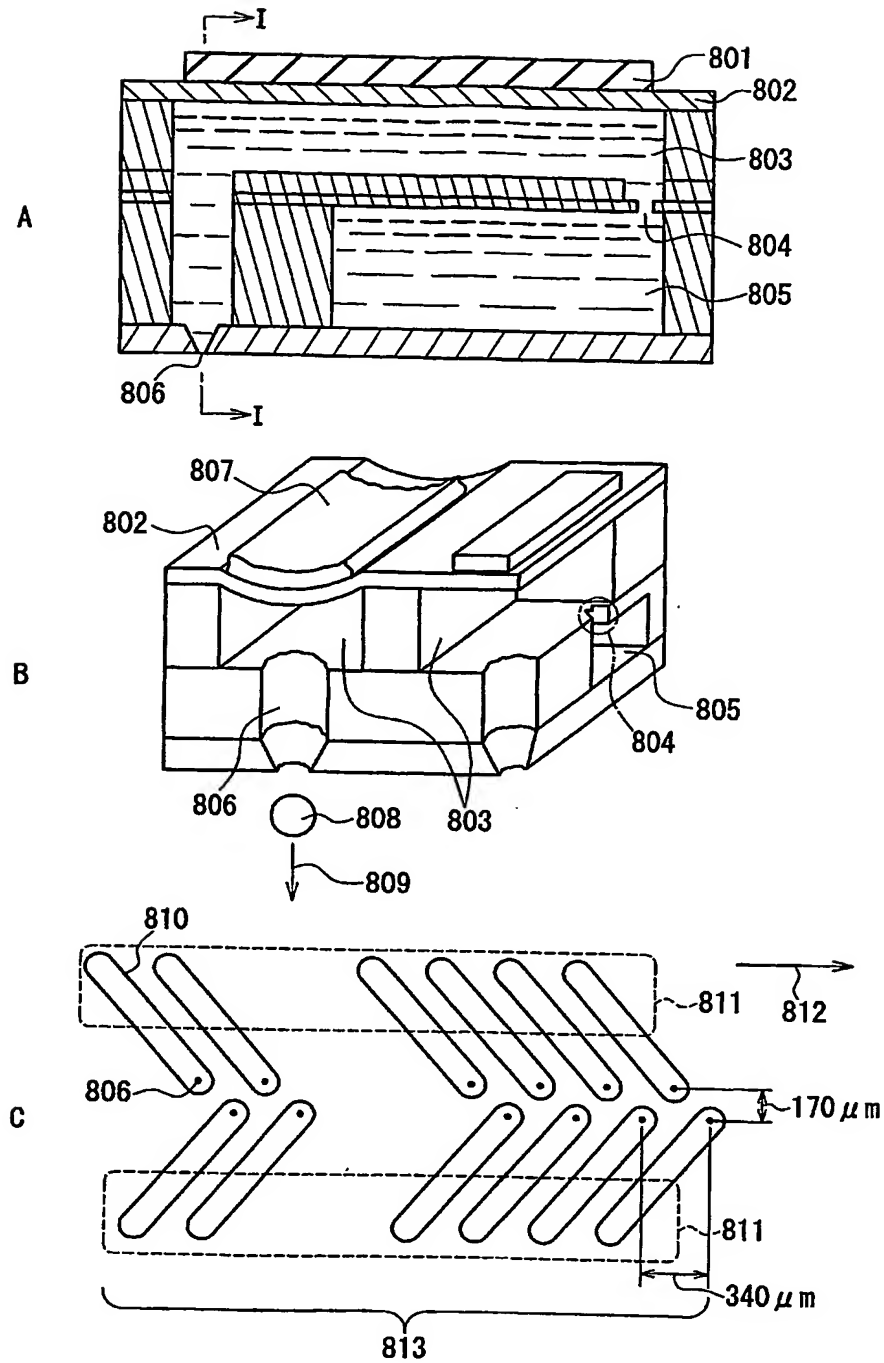
【図 6】



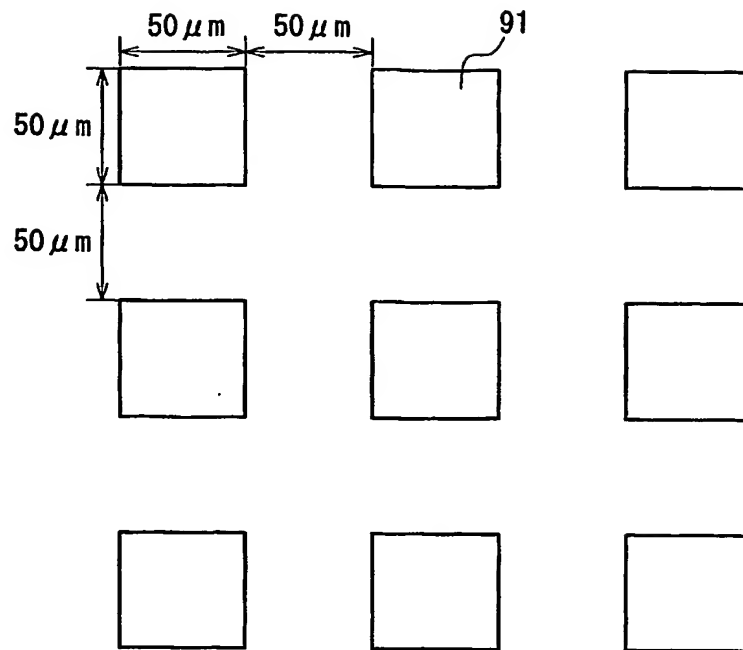
【図 7】



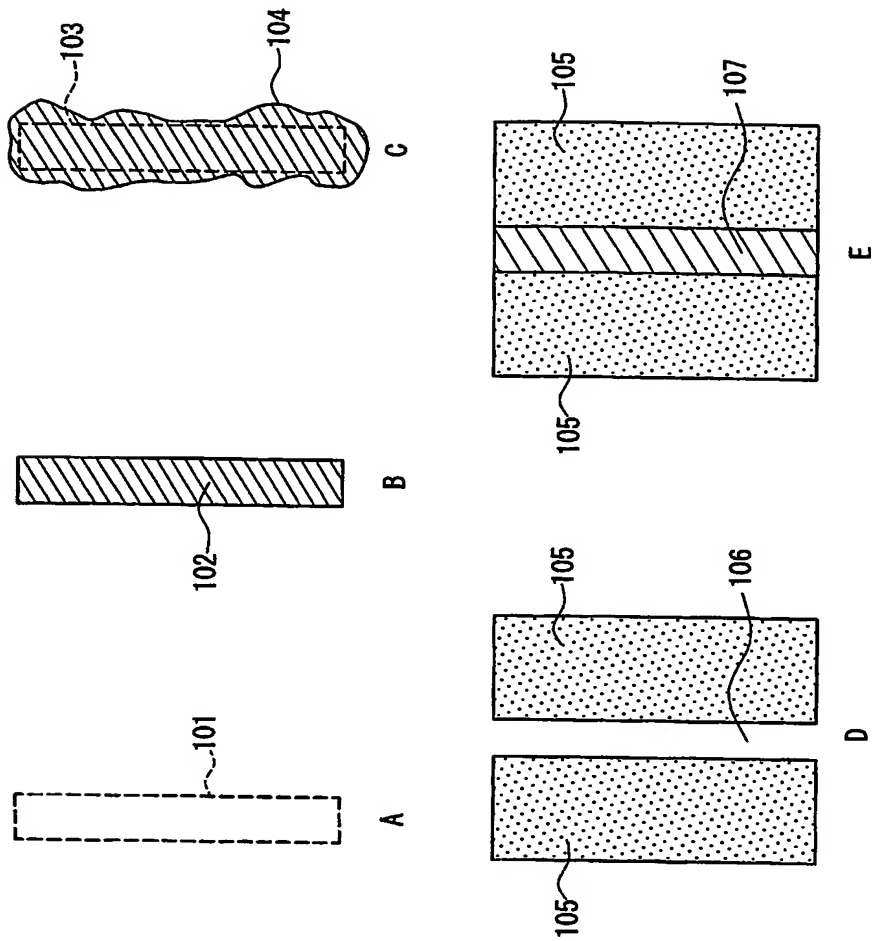
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェット法で吐出する液体の組成を適正化することにより、インクジェット法で撥水領域を正確にパターン形成する。

【解決手段】 フルオロアルキル鎖を有する有機分子が溶解した表面張力 20 dyne/cm以上の溶液をインクジェット法により固体表面に吐出して描画し、前記吐出した溶液の溶媒を蒸発させ、前記有機分子の膜領域を作成することにより、パターン形成する。前記溶液には更に金属コロイド又は金属酸化物誘電体の前駆体を加えることもできる。通常の液体を基材に吐出すると、A1～A3で示すように液体は基材に接触した後、経時的に広がるが、本発明の有機分子を溶解した液体を吐出すると、B1～B3に示すように液体は基材上で広がらずに縮む。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 1 1 2 0 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社